

Ekv

PCT/JP 00/02648

10/019852

23.05.00

REC'D 27 JUL 2000

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月21日

出 願 番 号

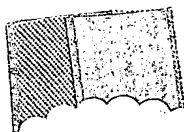
Application Number:

平成11年特許願第299806号

出 願 人

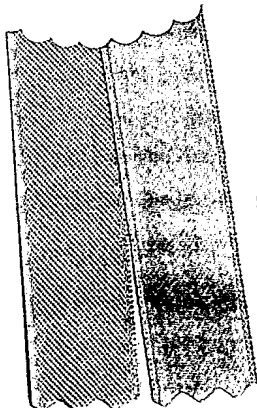
Applicant (s):

北海製罐株式会社  
三菱商事プラスチック株式会社  
麒麟麦酒株式会社



PRIORITY  
DOCUMENT

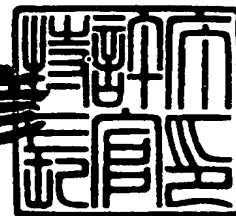
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3054124

【書類名】 特許願

【整理番号】 1999-0071

【提出日】 平成11年10月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C63/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県岩槻市上野4-5-15 北海製罐株式会社技術  
本部内

【氏名】 森 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目27番2号 三菱商事プラ  
スチック株式会社内

【氏名】 鹿毛 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【選任した代理人】

【識別番号】 100099645

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 晃司

【電話番号】 03-5443-8461

【選任した代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5443-8461

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第139211号

【出願日】 平成11年 5月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808205

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DLC膜、プラスチック容器および炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、  
前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、  
前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、  
前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、

前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置と、を備え、

前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、を備えるとともに、前記第1の電極の上端は前記プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 2】 前記電源装置は、前記第1の電極に前記第2の電極よりも高い電力を印加することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 3】 前記外電極は、前記第2の電極の上方に設けられ、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極を備えることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 4】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、  
前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、  
前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、  
前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、

前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極

の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置と、を備え、

前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極と、を備えることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項5】 前記電源装置は、前記第1の電極に前記第2の電極よりも高い電力を印加することを特徴とする請求項4に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項6】 プラスチックの表面に形成されるDLC膜であって、膜厚が50～400Åの範囲にあることを特徴とするDLC膜。

【請求項7】 前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とする請求項6に記載のDLC膜。

【請求項8】 プラスチックの表面に形成されるDLC膜であって、水素含量が ～ 水素原子%の範囲にあることを特徴とするDLC膜。

【請求項9】 前記DLC膜の密度が1.2～2.3 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載のDLC膜。

【請求項10】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって

、  
前記DLC膜の膜厚が50～400Åの範囲にあることを特徴とするプラスチック容器。

【請求項11】 前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とする請求項10に記載のプラスチック容器。

【請求項12】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって

、  
前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とするプラスチック容器。

【請求項13】 前記DLC膜の密度が1.2～2.3 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることを特徴とする請求項10～12のいずれか1項に記載のプラスチック容

器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素に鋭敏なビール、発泡酒、ワイン、高果汁飲料等の容器として使用可能な炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、プラスチック製の容器は、成形が容易である点、軽量である点および低コストである点等から、食品や医薬品等の様々な分野において、充填容器として広く使用されている。

【0003】

しかしながら、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素等の低分子ガスを透過させる性質や低分子有機化合物を収着する性質を有している。このため、プラスチック容器はガラス製の容器等と比べて、その使用対象や使用形態について様々な制約を受ける。

【0004】

例えば、プラスチック容器をビール等の炭酸飲料やワイン等の充填容器として使用する場合には、酸素がプラスチックを透過して飲料を経時的に酸化させたり、炭酸飲料中の炭酸ガスがプラスチックを透過して容器の外部に放出されるために炭酸飲料の気が抜けてしまったりする。したがって、プラスチック容器は酸化を嫌う飲料や炭酸飲料の充填容器としては適していない。

【0005】

また、プラスチック容器をオレンジジュース等の香気成分を有する飲料の充填容器として使用する場合には、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分（例えばオレンジジュースのリモネン等）がプラスチックに収着されるため、飲料の香気成分の組成のバランスが崩れて、その飲料の品質が劣化してしまう。したがって、プラスチック容器は香気成分を有する飲料の充填容器としては適していない。

## 【0006】

一方、近年になって特に資源のリサイクル化が叫ばれるようになり、使用済み容器の回収が問題になっている。プラスチック容器をリターナブル容器として使用する場合には、ガラス容器等と異なり、回収の際にプラスチック容器が環境中に放置されると、その間にカビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチックに収着されてしまう。このため、従来においては、プラスチック容器をリターナブル容器として使用する例は限られていた。

## 【0007】

しかしながら、上記のように、プラスチック容器は成形の容易性、軽量性および低コスト性等の特性を有しているので、プラスチック容器を炭酸飲料や香気成分を有する飲料等の充填容器として、また純度が要求される物質の充填容器として、さらにはリターナブル容器として使用できれば、非常に便利である。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

このような要求に応えうる容器として、特開平 8-53117 号公報には、プラスチック容器の内壁面に DLC (Diamond Like Carbon) 膜を形成した容器およびこのような容器の製造装置が開示されている。この DLC 膜とは、i カーボン膜または水素化アモルファスカーボン膜 ( $a-C:H$ ) とも呼ばれる硬質炭素膜のことで、 $SP^3$  結合を主体にしたアモルファスな炭素膜であり、非常に硬くて絶縁性に優れているとともに高い屈折率を有している。このような DLC 膜をプラスチック容器の内壁面に形成することにより、リターナブル容器として使用可能な容器を得ることができる。

## 【0009】

本発明は、酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する炭素膜コーティングプラスチック容器を製造することができる製造装置を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載の発明は、プラスチック容器 (5) の外側に配置された外電極

と、プラスチック容器（５）の内側に配置された内電極（１１）と、プラスチック容器（５）内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック容器（５）の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段（１２等）と、ガス供給手段（１２等）による原料ガスの供給後、外電極および内電極（１１）の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器（５）の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置（８，９）と、を備え、外電極は、プラスチック容器（５）の底部に沿って配置される第１の電極（４）と、プラスチック容器の胴部に沿って配置される第２の電極（３）と、を備えとともに、第１の電極（４）の上端はプラスチック容器（５）の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする。

## 【００１１】

この発明では、外電極を第１の電極（４）と、第２の電極（３）と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。

## 【００１２】

請求項２に記載の発明は、請求項１に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置において、電源装置（８，９）は、第１の電極（４）に第２の電極（３）よりも高い電力を印加することを特徴とする。

## 【００１３】

この発明では、第１の電極（４）に第２の電極（３）よりも高い電力を印加するので、容器（５）の全体にわたり適切な厚みの硬質炭素膜を形成できる。

## 【００１４】

請求項３に記載の発明は、請求項１または２に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置において、外電極は、第２の電極（３）の上方に設けられ、プラスチック容器（５）の肩部に沿って配置される第３の電極（２）を備えることを特徴とする。

## 【００１５】

請求項４に記載の発明は、プラスチック容器（５）の外側に配置された外電極と、プラスチック容器（５）の内側に配置された内電極（１１）と、プラスチック容器（５）内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック



ク容器（５）の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段（１２等）と、ガス供給手段（１２等）による原料ガスの供給後、外電極および内電極（１１）の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器（５）の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置（８，９）と、を備え、外電極は、プラスチック容器（５）の底部に沿って配置される第１の電極（４）と、プラスチック容器（５）の胴部に沿って配置される第２の電極（３）と、プラスチック容器（５）の肩部に沿って配置される第３の電極（２）と、を備えることを特徴とする。

## 【００１６】

この発明では、外電極を第１の電極（４）と、第２の電極（３）と、第３の電極（２）と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。

## 【００１７】

請求項５に記載の発明は、請求項４に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置において、電源装置（８，９）は、第１の電極（４）に第２の電極（３）よりも高い電力を印加することを特徴とする。

## 【００１８】

この発明では、第１の電極（４）に第２の電極（３）よりも高い電力を印加するので、容器（５）の全体にわたり適切な厚みの硬質炭素膜を形成できる。

## 【００１９】

請求項６に記載の発明は、プラスチックの表面に形成されるＤＬＣ膜であって、膜厚が５０～４００Åの範囲にあることを特徴とする。

## 【００２０】

この発明では、ＤＬＣ膜の膜厚が５０～４００Åの範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、ＤＬＣ膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因するＤＬＣ膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、ＤＬＣ膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

## 【００２１】

請求項７に記載の発明は、請求項６に記載のＤＬＣ膜において、水素含量が１

6～52 水素原子%の範囲にあることを特徴とする。

【0022】

請求項 8 に記載の発明は、プラスチックの表面に形成される DLC 膜であって、水素含量が 16～52 水素原子%の範囲にあることを特徴とする。

【0023】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の DLC 膜において、DLC 膜の密度が  $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあることを特徴とする。

【0024】

請求項 10 に記載の発明は、プラスチックの内面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、DLC 膜の膜厚が  $50 \sim 400 \text{ \AA}$  の範囲にあることを特徴とする。

【0025】

この発明では、DLC 膜の膜厚が  $50 \sim 400 \text{ \AA}$  の範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC 膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する DLC 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC 膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【0026】

請求項 11 に記載の発明は、請求項 10 に記載のプラスチック容器において、DLC 膜の水素含量が 16～52 水素原子%の範囲にあることを特徴とする。

【0027】

請求項 12 に記載の発明は、プラスチックの内面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、DLC 膜の水素含量が 16～52 水素原子%の範囲にあることを特徴とする。

【0028】

請求項 13 に記載の発明は、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のプラスチック容器において、DLC 膜の密度が  $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあることを特徴とする。

## 【 0 0 2 9 】

なお、本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を括弧書きにて付記するが、それにより本発明が図示の形態に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、図 1 ～図 9 を参照して、本発明による DLC 膜および炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置の実施形態について説明する。

## 【 0 0 3 1 】

図 1 は、本装置の電極構成等を示す図である。図 1 に示すように、本装置は基台 1 と、基台 1 に取り付けられた肩部電極 2 および胴部電極 3 と、胴部電極 3 に対して着脱可能とされた底部電極 4 とを備える。図 1 に示すように、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 は、それぞれプラスチック容器 5 の外形に即した形状の内壁面を有し、肩部電極 2 はプラスチック容器 5 の肩部に、胴部電極 3 はプラスチック容器 5 の胴部に、底部電極 4 はプラスチック容器 5 の底部に沿って、それぞれ配置される。肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 は、本装置の外電極を構成する。

## 【 0 0 3 2 】

底部電極 4 を胴部電極 3 に対して取りつけたとき、基台 1、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 は、互いに気密的に取り付けられた状態となり、これらはプラスチック容器 5 を収納する収納部 10 を備える真空チャンバとして機能する。

## 【 0 0 3 3 】

図 1 に示すように、肩部電極 2 および胴部電極 3 の間には絶縁体 6 が介装され、これにより肩部電極 2 と胴部電極 3 とが互いに電氣的に絶縁されている。また、胴部電極 3 と底部電極 4 との間には O リング 7 が介装され、底部電極 4 が取り付けられた場合に底部電極 4 と胴部電極 3 との間にわずかな間隙が形成される。これにより底部電極 4 と胴部電極 3 との間の気密性を確保しつつ、両電極間を電氣的に絶縁するようにしている。

## 【 0 0 3 4 】

収納部 10 には内電極 11 が設けられており、内電極 11 は収納部 10 に収容されたプラスチック容器 5 の内部に挿入される。内電極 11 は電氣的にグランド電位に接続されている。

【0035】

内電極 11 は中空形状（筒状）に形成されるとともに、その下端には内電極 11 の内外を連通させる 1 つの吹き出し孔（不図示）が形成されている。なお、吹き出し孔を下端に設ける代わりに、内電極 11 の内外を放射方向に貫通する複数の吹き出し孔（不図示）を形成してもよい。内電極 11 には内電極 11 の内部と連通される管路 12 が接続されており、管路 12 を介して内電極 11 内に送り込まれた原料ガスが、この吹き出し孔を介してプラスチック容器 5 内に放出できるよう構成されている。なお、管路 12 は金属製であり導電性を有し、図 1 に示すように、管路 12 を利用して内電極 11 がグランド電位に接続されている。また、内電極 11 は管路 12 により支持されている。

【0036】

図 1 に示すように、底部電極 4 には整合器 8 を介して高周波発振器 9 の出力端が接続されている。高周波発振器 9 はグランド電位との間に高周波電圧を発生させ、これにより内電極 11 と底部電極 4 との間に高周波電圧が印加される。

【0037】

次に、本装置を用いてプラスチック容器 5 の内壁面に DLC（Diamond Like Carbon）膜を形成する場合の手順について説明する。

【0038】

プラスチック容器 5 はその底部が底部電極 4 の内面に接触するようにセットされ、底部電極 4 が上昇することにより、プラスチック容器 5 は収納部 10 に収納される。このとき収納部 10 に設けられた内電極 11 が、プラスチック容器 5 の口（上端の開口）を介してプラスチック容器 5 の内部に挿入される。

【0039】

底部電極 4 が所定の位置まで上昇して収納部 10 が密閉されたとき、プラスチック容器 5 の外周は肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 の内面に接触した状態となる。次いで、不図示の真空装置により、収納部 10 内の空気が基台 1 の

排気口 1 A を介して排気される。収納部 10 内が必要な真空度に到達するまで減圧された後、管路 12 を介して送られた原料ガス（例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等の炭素源ガス）が、内電極 11 の吹き出し孔からプラスチック容器 5 の内部に導入される。

【0040】

原料ガスの濃度が所定値になった後、高周波発振器 9 を動作させることにより内電極 11 と外電極との間に高周波電圧が印加され、プラスチック容器 5 内にプラズマが発生する。これによって、プラスチック容器 5 の内壁面に DLC 膜が形成される。

【0041】

すなわち、このプラスチック容器 5 の内壁面における DLC 膜の形成は、プラズマ CVD 法によって行われ、外電極と内電極 11 との間に発生したプラズマによって絶縁されている外電極の内壁面に電子が蓄積して、所定の電位降下が生じる。

【0042】

これによって、プラズマ中に存在する原料ガスである炭化水素の炭素および水素がそれぞれプラスにイオン化されて、外電極の内壁面に沿って延びるプラスチック容器 5 の内壁面にランダムに衝突し、近接する炭素原子同士や炭素原子と水素原子との結合、さらに一旦は結合していた水素原子の離脱（スパッタリング効果）によって、プラスチック容器 5 の内壁面に極めて緻密な DLC からなる硬質炭素膜が形成される。

【0043】

上記のように、高周波発振器 9 の出力端は整合器 8 を介して底部電極 4 のみに接続されている。また、底部電極 4 と胴部電極 3 との間には間隙が形成され、底部電極 4 と胴部電極 3 とは互いに電氣的に絶縁されている。さらに、胴部電極 3 と肩部電極 2 との間には絶縁体 6 が介装されており、胴部電極 3 と肩部電極 2 とは互いに電氣的に絶縁されている。したがって、胴部電極 3 および肩部電極 2 に印加される高周波電力は底部電極 4 に印加される高周波電力よりも小さなものとなる。ただし、底部電極 4 と胴部電極 3 との間、および胴部電極 3 と肩部電極 2

との間は、それぞれの間隙を介して容量結合しているため、胴部電極 3 および肩部電極 2 に対してもある程度の高周波電力が印加される。

## 【 0 0 4 4 】

一般に、ボトル等のプラスチック容器の底部はその形状が複雑であり、DLC 膜が十分な厚みに形成されにくい。また、製造上、底部は延伸が不十分となるため、プラスチック自体のガスバリア性が底部において低くなる。このため、DLC 膜を形成した後においても、容器の底部のガスバリア性が低くなりがちである。

## 【 0 0 4 5 】

本発明の発明者による実験によれば、プラスチック容器としてプラスチックボトルを用い、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 に相当する外電極の全体に同一の高周波電力を印加した場合には、プラスチックボトルの口の部分から肩部にかけて DLC 膜が厚くコーティングされ、胴部はこれよりも薄く、さらに底部の厚みは極端に薄かった。この場合、上記のように、底部ではプラスチック自体のガスバリア性が低いため、ボトル全体としてのガスバリア性が大きく低下してしまう。十分な厚みを得ようとする、コーティングに必要な時間として 20 ～ 30 秒間必要となり、製造コストが上昇してしまう。また、DLC 膜が厚く形成された部分では DLC 膜の剥離が生じやすく、コーティング時間が長くなったり高周波電力を上昇させると、ボトルの変形が多く実用上問題であった。印加する高周波電力としては、400 ～ 500 W 程度が適正な電力であった。

## 【 0 0 4 6 】

また、容器内壁面に対する DLC 膜の密着性が不十分であり、しかも DLC 膜の緻密さも充分でなかった。

## 【 0 0 4 7 】

したがって、外電極全体に均一の高周波電力を印加した場合には、元のプラスチックボトルに対して、ガスバリア性を約 2 ～ 6 倍程度しか向上させることができなかった。

## 【 0 0 4 8 】

これに対して、上記実施形態の製造装置によれば、プラスチック容器の底部に

対し胴部や肩部よりも大きな高周波電力を印加することができるので、ボトル全体に均一な厚みの DLC 膜を形成することが可能であり、さらにプラスチック自体のガスバリア性が低い底部ではより厚く DLC 膜を形成することも可能である。したがって、容器全体としてのガスバリア性を効果的に向上させることができる。上記実施形態では、印加電力を 1200～1400W に上昇させることができ、したがってコーティング時間の短縮による製造コストの低減が図られる。

#### 【0049】

また、上記実施形態では、容器の口の部分や肩部の高周波電力を抑制しつつ底部に対しては十分な高周波電力を印加できるため、プラスチック容器の変形を抑止しつつ緻密でかつプラスチック容器の内壁面に対する密着性の良好な DLC 膜を得ることができる。

#### 【0050】

上記実施形態では、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を直流的には完全に絶縁するように構成しているが、各電極を抵抗性、あるいは容量性の素子等により互いに接続するようにしてもよい。要は、容器の各部分に応じて必要な大きさの高周波電力を印加できるようにすれば良く、例えば、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 の各電極に対して、それぞれ別個に高周波電力を印加するように複数の高周波発振器を用意してもよいし、あるいは単一の高周波発振器の出力を複数の整合器を介してそれぞれの電極に接続するようにしてもよい。

#### 【0051】

上記実施形態では、外電極を 3 つの部分に分割する場合を例示しているが、外電極を 2 つに分割してもよいし、4 つ以上の部分に分割してもよい。

#### 【0052】

また、上記実施形態では、底部に DLC 膜が形成されにくいような形状の容器について説明したが、容器の形状に応じて、印加する高周波電力の分布を調整することにより、容器全体にわたり良好な DLC 膜を形成することが可能となる。

#### 【0053】

本発明による製造装置によれば、リターナブル容器として適したプラスチック容器を製造することができるが、本装置により製造されたプラスチック容器をワ

ンウェイ用途（回収せず内容物を1回充填するだけで使い捨てる用途）に用いることもできる。

#### 【0054】

##### －実施例1－

次に、上記装置を用いて、500mlのPETボトルの内壁面にDLC膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。

#### 【0055】

図2にプラズマCVDの条件およびPETボトル等の寸法形状を、図3にDLC膜を内壁面に形成したボトルの評価方法を、それぞれ示す。また、図4には原料ガスとしてトルエンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、図5には原料ガスとしてアセチレンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、それぞれ示す。

#### 【0056】

図2（b）における「プラスチックボトルの寸法」の表中、「底部／肩＋胴＋底」とあるのは、底部電極4が対向する部分のボトル全体の高さに占める割合、すなわち、「ボトルの底から底部電極4の上端までの長さ」を「ボトルの高さ（ボトルの底から上端までの長さ）」で除した値をパーセントで示している。

#### 【0057】

「プラスチックボトルの寸法」の表中、「700ml PETボトル」および「500ml PP（ポリプロピレン）ボトル」の欄は、実験対象として用意されているそれぞれの種類のボトルについて、500mlのPETボトルと同様の寸法および底部電極の部位を示している。なお、図4および図5は500ml PETボトルにおける成膜条件および評価結果のみを示している。

#### 【0058】

図2（a）における「（7）外部電極の放電方法」中、「①全体」は、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「②胴・底」は、胴部電極3および底部電極4を電氣的に短絡するとともに、肩部電極2は胴部電極3から絶縁した状態において、胴部電極3および底部電極4に対して同時に同一の高周波電力を印加



した場合を示す。「③底」は、本願発明に相当する方法であり、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加した場合を示す。これらの放電方法は図4および図5に示す「放電方法」の欄に記載されている。

## 【0059】

図3の「(1) 外観による評価」および「(2) 容器の変形」における評価は、「○」が一番良好な状態を、「×」が一番悪い状態を、それぞれ表す。これらの評価結果は、図4および図5に示す表の所定欄にそれぞれ記載されている。

## 【0060】

## - 実施例2 -

次に、図6を参照して、上記装置により500mlのPETボトルの内壁面に実施例1よりも薄いDLC膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。実施例2では、プラズマ時間を比較的短い時間に設定することにより、形成されるDLC膜の膜厚を小さくしている。

## 【0061】

実験番号1～6のプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極4に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加した。高周波電力は1300W、真空度は0.05torr (6.66Pa)、ガス流量は31cc/minである。なお、実験番号1はDLC膜の形成されていないPETボトルである。

## 【0062】

図6は実験番号1～6のプラズマ時間、DLC膜の膜厚、および酸素透過度を示している。図7(a)および図7(b)は、PETボトルの形状を示している。

## 【0063】

図7に示すPETボトル100の高さ、すなわちPETボトル100の底から上端までの長さAは、207mmである。図7に示す他の各部の寸法は、B=6

8. 5 mm、C=35. 4 mm、D=88 mm、E=2 mm、F=22. 43 mm、G=24. 94 mm、H=33 mm、J=67. 7 mm、K=26. 16 mm、L=66. 5 mm、M=21. 4 mm、N=46 mmである。PETボトル100の壁面の厚みは0. 4 mmである。

#### 【0064】

図6において膜厚の欄の数値では、PETボトル100の肩部、胴部、および底部におけるDLC膜の膜厚を測定し、その中での最低値および最高値の間をDLC膜の膜厚の範囲として示している。

#### 【0065】

図6に示すように、DLC膜が形成されていない実験番号1のPETボトルでは、酸素透過度が0. 033 ml/日/容器であるのに対して、膜厚50~75 ÅのDLC膜が形成された実験番号2のPETボトルでは、容器（PETボトル）当りの酸素透過度が0. 008 ml/日である。このように、50~75 Å程度の薄いDLC膜を形成することにより、酸素透過度を約1/4程度に減少させることができる。また、図6に示すように、よりDLC膜の膜厚の大きな実験番号3~6のPETボトルではさらに酸素透過度が低下している。このように、50~400 Å程度の比較的膜厚の小さなDLC膜を形成することによって、酸素透過度を効果的に低下させることができる。

#### 【0066】

実験番号2~6のように、薄いDLC膜をPETボトルの内壁面に形成した場合には、以下のような利点がある。まず第1に、DLC膜は僅かに黄色に着色しており、膜厚が大きくなると次第に色が黒くなり、容器の透明性が落ちてくる。しかし、DLC膜の膜厚を薄く設定することにより、容器の透明性を向上させることができる。また、DLC膜の膜厚が大きくなるとDLC膜に大きな圧縮応力が働き、DLC膜にクラックが生じる結果、酸素バリア性が劣化するという問題があるが、DLC膜を上記のように薄く形成することによりこのような問題を回避できる。さらに、膜厚を薄く設定する場合には、膜厚の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

#### 【0067】

なお、図 6 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用いて、22℃、60%RH の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tenchol 社 alpha-step 500 の触針式段差計を用いて測定した。

【0068】

－実施例 3－

以下、図 8 を参照して、500ml の PET ボトルの内壁面に上記装置を用いて形成された DLC 膜の密度について説明する。

【0069】

実験番号 7～10 の PET ボトルにおけるプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極 4 に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した。真空度は 0.05 torr (6.66 Pa)、ガス流量は 3 lcc/min、プラズマ時間は 8 秒である。

【0070】

図 8 に密度の測定結果を示す。図 8 における「放電方法」の欄中、「全体」は、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加したことを示す（実験番号 7 および 8）。「底部」は、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加したことを示す（実験番号 9 および 10）。

【0071】

また、「高周波印加電圧」の欄は、各実験番号において印加した高周波電力を示す。図 8 では、各実験番号の PET ボトルの肩部、胴部および底部について、それぞれ DLC 膜の厚み、DLC 膜の体積、DLC 膜の重量および DLC 膜の密度を示しており、PET ボトルの部位は、「容器の部位」の欄の「肩部」、「胴部」、および「底部」の表示に対応している。

【0072】

なお、図 8 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用いて、22

℃、60%RHの条件にて測定した。DLC膜の膜厚は、Tenchol 社 alpha-step 500 の触針式段差計で測定した。また、PETボトルの表面積は、PETボトルの図面からCADにより計算した。

【0073】

DLC膜の重量の測定においては、PETボトル100を肩部、胴部および底部に3分割した。次に、これらの各部位をビーカーに入れた4%NaOH水溶液に浸けて常温で10-12時間程度反応させ、DLC膜を剥離させた。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のミリポアフィルター（孔径0.5μm）で濾過した後、105℃で乾燥させ、ミリポアフィルターとともに重量を測定した。この重量から濾過に使用する前のミリポアフィルターの重量を差し引くことにより、剥離されたDLC膜の重量を求めた。また、NaOH溶液は不純物として残渣があるので、NaOH溶液のブランク値も求めて、DLC膜の重量を補正した。

【0074】

DLC膜の密度は、下記の式(1)から計算で求めた。

【0075】

【数式】

$$\text{密度} = \text{重量} / (\text{表面積} \times \text{厚み}) \quad \cdots \text{式(1)}$$

【0076】

図8に示すように、DLC膜の密度は、放電方法、高周波印加電力の大きさ、あるいはPETボトルの部位による明らかな差が認められなかったが、DLC膜の密度の範囲は1.2~2.3g/cm<sup>3</sup>であった。

【0077】

－実施例4－

以下、図9を参照して、500mlのPETボトルの内壁面に上記装置を用いて形成されたDLC膜の水素含量について説明する。

【0078】

実験番号11および12では、肩部、胴部、および底部のそれぞれの所定領域に、ガラス基板（長さ：23mm、幅：19mm、厚み：0.5mm）を取り付けた。PETには水素が含有されており、水素含量の測定に誤差を生ずるため、

ガラス基板を使用したものである。ガラス基板は、外電極に取り付けられた金属プラグを介して取り付けられる。

#### 【0079】

図7において、符号「P」が肩部に設けられた上部領域を、符号「Q」が胴部に設けられた中部領域を、符号「R」が底部に設けられた下部領域を、それぞれ表す。上部領域Pの下端はPETボトルの底から上方に125mm、上部領域Pの上端はPETボトルの底から上方に144mmの位置にある。中部領域Qの下端はPETボトルの底から上方に65mm、中部領域Qの上端はPETボトルの底から上方に84mmの位置にある。下部領域Rの下端はPETボトルの底から上方に11mm、下部領域Rの上端はPETボトルの底から上方に30mmの位置にある。

#### 【0080】

プラズマ条件としては、実験番号11および12とも、アセチレンを原料ガスとして用いるとともに、いずれも底放電、すなわち、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加している。真空度は0.05torr(6.66Pa)、ガス流量は31cc/minである。また、実験番号11では高周波印加電力を800W、実験番号12では高周波印加電力を1200Wとしている。

#### 【0081】

図9では、各PETボトルにおける上部領域P、中部領域Q、および下部領域Rに設けられたガラス基板上に形成されたDLC膜の水素含量を示しており、図9における「容器の部位」に記載された「上部」、「中部」、および「下部」の表示が、それぞれ上部領域P、中部領域Q、および下部領域Rを表している。

#### 【0082】

図8にも示したように、DLC膜の密度は1.22~2.30の間でばらつくため、DLC膜の密度が、それぞれ、1.2、1.8、および2.3の各部位について水素含量を測定している。

#### 【0083】

水素含量の測定には、島津IBA-9900EREA (elastic recoil detec

tion analysis ; 弾性反跳粒子検出法) を使用して、D L C 膜中の水素濃度% (水素原子数の比率) を測定した。

【 0 0 8 4 】

図 9 に示すように、水素含量は高周波印加電力が大きい場合 (実験番号 1 2) に増加する。また、密度の増加にともなって水素含量が若干減少する傾向がみられる。

【 0 0 8 5 】

上記実施形態では、高周波電力を印加することによりプラズマを発生させて D L C 膜を形成しているが、D L C 膜の形成方法は上記実施形態の方法に限定されない。例えば、マイクロ波放電によりプラズマを発生させて D L C 膜を形成してもよい。

【 0 0 8 6 】

本発明の D L C 膜は P E T あるいは P P 以外の材質のプラスチック容器に適用することもできる。また、容器以外の用途に用いることもできる。

【 0 0 8 7 】

本明細書において、「炭素膜コーティングプラスチック容器」は、D L C 膜が形成されたプラスチック容器を意味する。

【 0 0 8 8 】

【発明の効果】

請求項 1 に記載の発明によれば、外電極を第 1 の電極と、第 2 の電極と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。

【 0 0 8 9 】

請求項 4 に記載の発明によれば、外電極を第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 3 の電極と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。

【 0 0 9 0 】

請求項 6 に記載の発明によれば、D L C 膜の膜厚が 5 0 ~ 4 0 0 Å の範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、D L C 膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する D L C 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、D L C 膜の形成に必

要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【0091】

請求項10に記載の発明によれば、DLC膜の膜厚が50～400Åの範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因するDLC膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による製造装置の一実施形態を示す図。

【図2】

プラズマCVDの条件およびプラスチックボトルの寸法等を示す図であり、（a）はプラズマCVDの条件を示す図、（b）はプラスチックボトルの寸法を示す図。

【図3】

DLC膜が形成された500mlPETボトルの評価方法を示す図。

【図4】

原料ガスとしてトルエンを用いてDLC膜を形成した500mlPETボトルの評価結果を示す図。

【図5】

原料ガスとしてアセチレンを用いてDLC膜を形成した500mlPETボトルの評価結果を示す図。

【図6】

実験番号1～6のボトルにおけるDLC膜の成膜条件、膜厚、および酸素透過度を示す図。

【図7】

PETボトルの形状を示す図であり、（a）は正面図、（b）は（a）におけるB-B線方向から見た底面図。

【図8】

実験番号 7～10 のボトルにおける DLC 膜の成膜条件および密度等を示す図

【図 9】

実験番号 11 および 12 のボトルにおける DLC 膜の成膜条件および水素含量等を示す図。

【符号の説明】

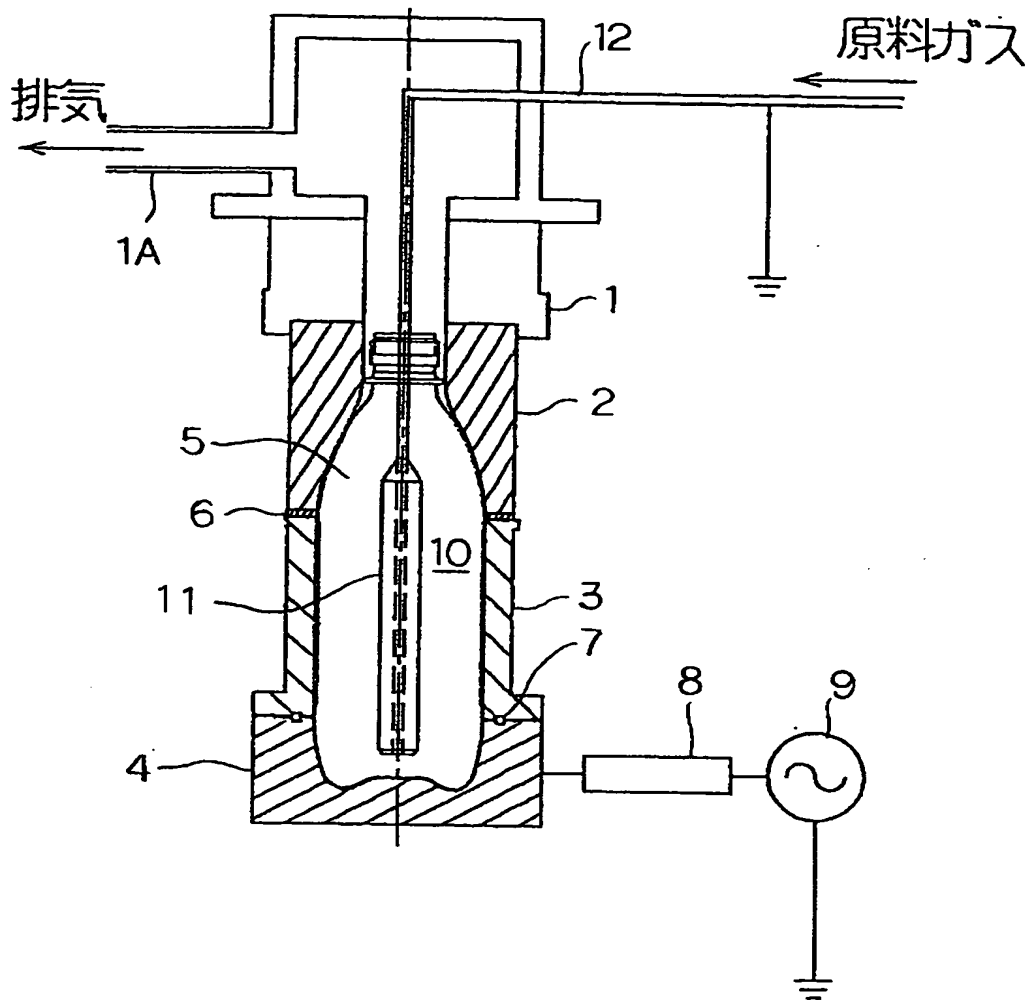
- 2 肩部電極
- 3 胴部電極
- 4 底部電極
- 5 プラスチック容器
- 8 整合器
- 9 高周波発振器
- 11 内電極
- 12 管路
- 100 ペットボトル



【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】

## (a) プラズマCVD条件他

- (1) 高周波電力：500~1500W  
 (2) 真空度：0.01~0.07Torr  
 (3) ガス流量：1.7~31cc/min  
 (4) 原料ガス：トルエン、アセチレン  
 (5) プラズマ安定性：3段階に評価した。  
     ○：プラズマが安定して持続する。  
     △：プラズマは不安定であるが、試料を作成することができる。  
     ×：プラズマ発生なし。  
 (6) 製膜時間：6~40 秒  
 (7) 外部電極の放電方法  
     ①全体  
     ②胴・底  
     ③底

## (b) プラスチックボトルの寸法

高さ \ 容器	500ml PET ボトル 32 g 肉厚 0.4mm	700ml PET ボトル 62 g 肉厚 0.6mm	500ml PP ボトル 36 g 肉厚 0.8mm
口部 mm	22.4	24.5	29.0
肩部 mm	62.1		
胴部 mm	92.0	175.0	104.5
底部 mm	30.5	30.5	30.5
合計：ボトル全高 mm	207.0	230.0	164.0
底部/(肩+胴+底) %	16.5	14.8	22.6

【図 3】

評価方法

<p>(1) 外観による評価</p> <p>DLC を製膜すると透明褐色の膜が得られる。<u>膜の濃さとボトル全体の濃さの均一性を外観的に判断し、○、△、×と3段階に評価した。</u></p>	<p>(2) 容器の変形</p> <p>高周波電力が高く、プラズマ時間が長いと、プラズマの熱で容器が変形する。変形の程度を○、△、×の3段階で評価した。</p>	<p>(3) 酸素透過度</p> <p>Modern Contorol 社製 Oxtran にて 22℃×60%RH の条件にて測定した。</p>
--	--	---

【図 4】

原料ガス：トルエン

条 件						評 価 結 果		
放電方法	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 cc/min	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	外観	容器の変形	酸素透過度 ml/日/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	400	0.03	6.3	×	10	×	○	0.029
"	500	0.02	3.7	×~△	10	×	○	0.022
"	500	0.03	3.8	×~△	10	×	○	0.022
"	800	0.03	3.8	△~○	10	×	△	0.020
"	1000	—	—	×	—	—	—	—
底、胴	300	0.03	6.3	×	40	×	△	0.031
"	700	0.03	6.3	×~△	10	×	○	0.026
"	1000	0.03	6.3	△~○	10	△	△	0.006
"	1300	—	—	×	—	—	—	—
底	500	0.02	2.7	×~△	30	×	○	0.022
"	800	0.03	5.6	×~△	15	△	○	0.023
"	1000	0.03	6.4	△~○	10	△	○	0.018
"	1000	0.02	4.6	△~○	12	△	○	0.010
"	1200	0.02	2.7	○	10	○	○	0.004
"	1200	0.02	4.6	○	10	○	○	0.004
"	1300	0.02	2.7	○	8	○	○	0.004
"	1400	0.01	1.7	△~○	6	○	○	0.007
"	1500	0.03	6.4	×~△	7	△	△	0.006

【図 5】

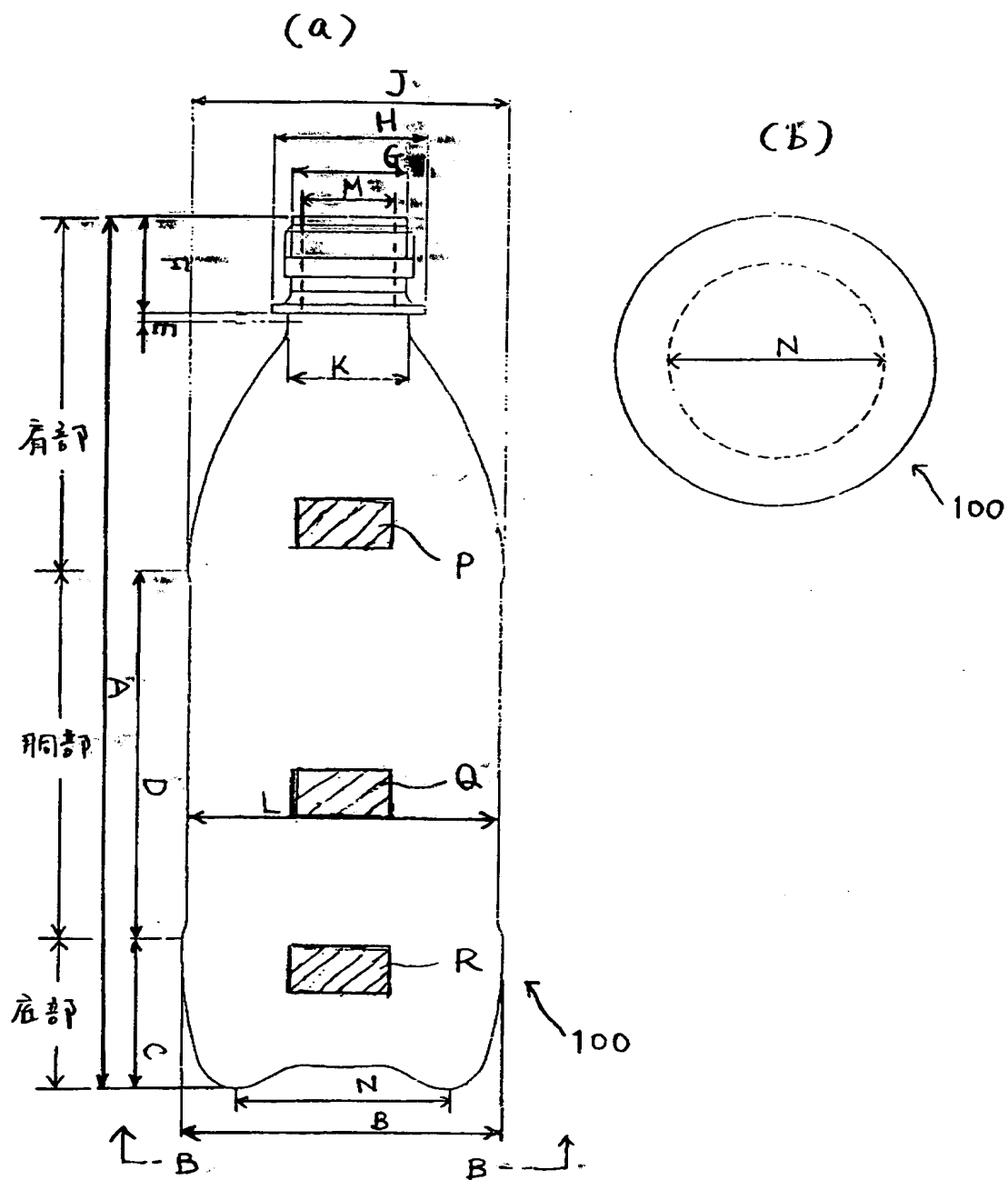
原料ガス：アセチレン

条 件						評 価 結 果		
放電方法	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 cc/min	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	外観	容器の変形	酸素透過度 ml/日/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	500	0.05	31	△~○	15	×	○	0.021
"	800	0.05	31	×~△	8	×	○	0.016
"	1000	—	—	×	—	—	○	—
底、胴	500	0.05	31	△~○	15	×	○	0.018
"	800	0.05	31	○	10	△	△	0.009
"	1000	0.05	31	△~○	7	△	○	0.005
"	1500	—	—	×	—	—	○	—
底	500	0.07	31	×~△	20	×	○	0.017
"	800	0.06	31	×~△	15	△	○	0.012
"	1000	0.05	31	○	10	○	○	0.002
"	1500	0.05	31	○	8	○	△	0.005
"	2000	0.05	31	△~○	6	○	△	0.006

【図 6】

実験番号	プラズマ時間 秒	膜厚 Å	酸素透過度 ml/日/容器
1	0	0	0.033
2	2	50~75	0.008
3	4	90~160	0.007
4	6	150~230	0.004~0.006
5	8	200~300	0.004
6	10	250~380	0.003~0.004

【図 7】



【図 8】

実験 番号	放電 方法	高周波 印加電力	容器の 部位	厚み A	体積 $10^{-3}\text{cm}^3$	重量 mg	密度 $\text{g/cm}^3$	酸素透過度 $\text{ml/日/容器}$
7	全体	800W	肩部	318	0.387	0.727	1.88	—
			胴部	213	0.393	0.578	1.47	
			底部	257	0.249	0.336	1.35	
8	全体	1200W	肩部	432	0.526	0.737	1.40	—
			胴部	232	0.429	0.627	1.46	
			底部	292	0.283	0.393	1.39	
9	底部	800W	肩部	277	0.377	0.788	2.09	0.003
			胴部	219	0.405	0.493	1.22	
			底部	215	0.209	0.334	1.59	
10	底部	1200W	肩部	301	0.367	0.847	2.30	0.003
			胴部	197	0.364	0.730	2.01	
			底部	304	0.295	0.437	1.48	

【図 9】

単位：水素原子%

実験 番号	高周波 印加電力	容器の 部位	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )		
			1.2 のとき	1.8 のとき	2.3 のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する炭素膜コーティングプラスチック容器を製造することができる製造装置を提供する。

【解決手段】 プラスチック容器 5 の外側に配置された外電極と、プラスチック容器 5 の内側に配置された内電極 1 と、減圧されたプラスチック容器 5 の内側に炭素源の原料ガスを供給する管路 1 2 と、原料ガスの供給後、外電極および内電極 1 1 の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器 5 の内壁面に硬質炭素膜を形成する高周波発振器 9 と、を備え、外電極は、プラスチック容器 5 の底部に沿って配置される底部電極 4 と、プラスチック容器の胴部に沿って配置される胴部電極 3 と、を備えるとともに、底部電極 4 の上端はプラスチック容器 5 の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられる。

【選択図】 図 1



【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成11年10月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第299806号

【補正をする者】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】 4

【その他】 図面の実体的変更はなし。

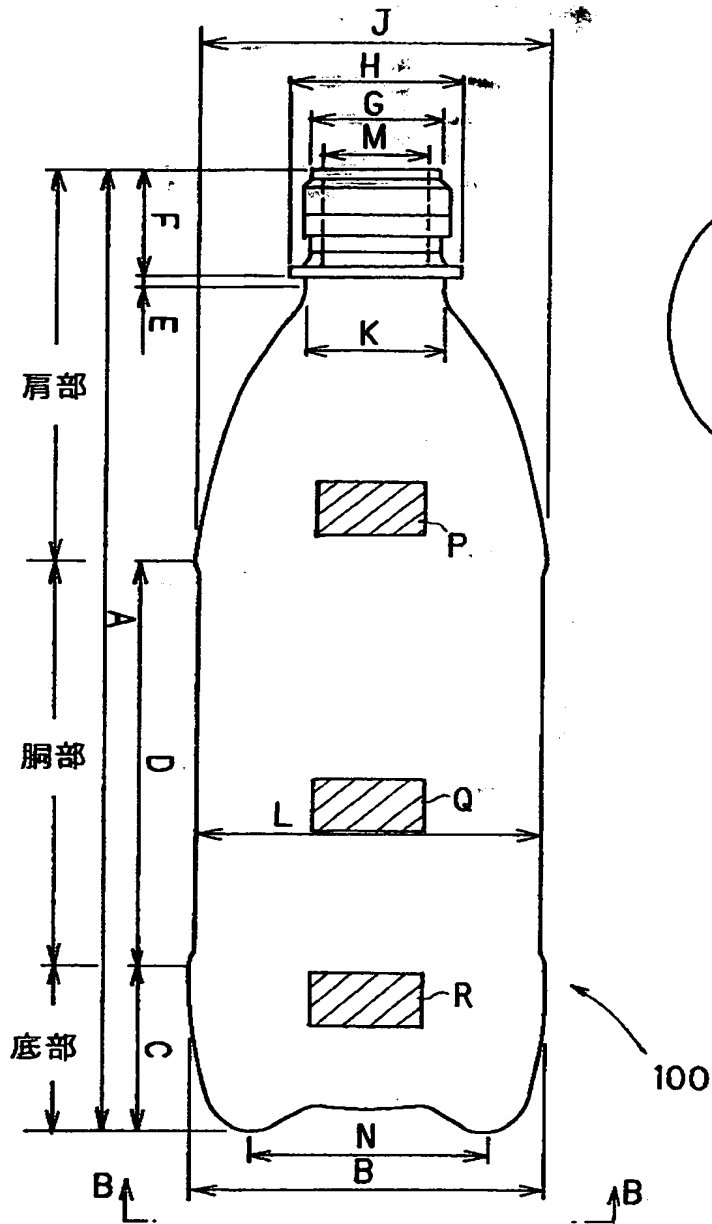
【プルーフの要否】 要

【図 6】

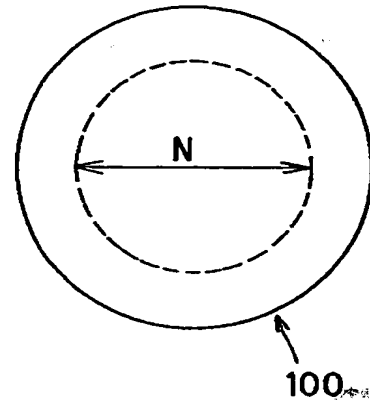
実験番号	プラズマ時間 秒	膜厚 Å	酸素透過度 ml/日/容器
1	0	0	0.033
2	2	50~75	0.008
3	4	90~160	0.007
4	6	150~230	0.004~0.006
5	8	200~300	0.004
6	10	250~380	0.003~0.004

【图 7】

(a)



(b)



【図 8】

実験 番号	放電 方法	高周波 印加電力	容器の 部位	厚み Å	体積 $10^{-3}\text{cm}^3$	重量 mg	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	酸素透過度 $\text{ml}/\text{日}/\text{容器}$
7	全体	800W	肩部	318	0.387	0.727	1.88	—
			胴部	213	0.393	0.578	1.47	
			底部	257	0.249	0.336	1.35	
8	全体	1200W	肩部	432	0.526	0.737	1.40	—
			胴部	232	0.429	0.627	1.46	
			底部	292	0.283	0.393	1.39	
9	底部	800W	肩部	277	0.377	0.788	2.09	0.003
			胴部	219	0.405	0.493	1.22	
			底部	215	0.209	0.334	1.59	
10	底部	1200W	肩部	301	0.367	0.847	2.30	0.003
			胴部	197	0.364	0.730	2.01	
			底部	304	0.295	0.437	1.48	

【図 9】

単位：水素原子%

実験 番号	高周波 印加電力	容器の部位	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		
			1.2のとき	1.8のとき	2.3のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成11年12月16日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第299806号

【補正をする者】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県岩槻市上野 4 - 5 - 1 5 北海製罐株式会社技術  
本部内

【氏名】 森 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県岩槻市上野 4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内

【氏名】 山下 裕二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目 27 番 2 号 三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 鹿毛 剛

【その他】 理 由 書 (1) 標記の出願に係る発明は、北海製罐株式会社の「森 茂樹」及び「山下 裕二」並びに三菱プラスチック株式会社の「鹿毛 剛」の 3 名によって共同でなされたものである。そして、「北海製罐株式会社」、「三菱商事プラスチック株式会社」及び「麒麟麦酒株式会社」は、発明者である「森 茂樹」、「山下 裕二」及び「鹿毛 剛」から特許を受ける権利を特許出願前に承継した。(2) ところが、出願の際、願書に発明者として、住所 埼玉県岩槻市上野 4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内 氏名 森 茂樹 住所 埼玉県岩槻市上野 4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内 氏名 山下 裕二 住所 東京都品川区西五反田一丁目 27 番 2 号 三菱商事プラスチック株式会社内 氏名 鹿毛 剛の 3 名を記載すべきところ、事務処理上の手違いにより、住所 埼玉県岩槻市上野 4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内 氏名 森 茂樹 住所 東京都品川区西五反田一丁目 27 番 2 号 三菱商事プラスチック株式会社内 氏名 鹿毛 剛 として出願したことが判明した。(3) したがって、ここに発明者の訂正手続に必要な発明者相互間の宣誓書及び特許を受ける



権利を正当な発明者から承継した旨の譲渡証書を添付して発明者の訂正を行うものである。

以上

【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成11年12月16日  
 【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第299806号

【補正をする者】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【発送番号】 069591

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 委任状

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【提出物件の目録】

【物件名】 委任状 2

29923800062



## 委任状

私は、識別番号100083839弁理士 石川 泰男、  
識別番号100099645弁理士 山本 晃司 及び  
識別番号100104499弁理士 岸本 達人 を代理人と定  
めて下記事項を委任します。

1. 平成11年特許願第299806号に関する一切の手続きをすること。
2. 上記事件につき出願の変更並びにこれら出願の結果につき拒絶査定に  
対する審判を請求し、必要がある場合にはこれら出願又は請求の取下  
げ並びに放棄に関する事項を処理すること。
3. 上記出願に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項  
の優先権の主張若しくはその取下げをすること。
4. 上記出願に係る特許権、実用新案権及びこれらに関する権利に関する  
手続並びにこれらの権利の放棄に関する事項を処理すること。
5. 上記出願に係る特許に対する特許異議の申立てに関する手続をすること。
6. 上記出願に係る特許、特許権の存続期間の延長登録に対する無効審判  
の請求に関する手続をすること。
7. 上記出願に係る特許権に関する訂正の審判の請求をすること。
8. 平成11年特許願第139211号について、特許法第41条第1項  
の規定による優先権主張若しくはその取下げをすること。
9. 復代理人を選任及び解任すること。

以 上

平成11年11月24日

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番2号

名 称 北海製罐株式会社

代表者 代表取締役 及 川 智





## 委任状

私は、識別番号100083839弁理士 石川 泰男、  
識別番号100099645弁理士 山本 晃司 及び  
識別番号100104499弁理士 岸本 達人 を代理人と定  
めて下記事項を委任します。

1. 平成11年特許願第299806号に関する一切の手続きをすること。
2. 上記事件につき出願の変更並びにこれら出願の結果につき拒絶査定に  
対する審判を請求し、必要がある場合にはこれら出願又は請求の取下  
げ並びに放棄に関する事項を処理すること。
3. 上記出願に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項  
の優先権の主張若しくはその取下げをすること。
4. 上記出願に係る特許権、実用新案権及びこれらに関する権利に関する  
手続並びにこれらの権利の放棄に関する事項を処理すること。
5. 上記出願に係る特許に対する特許異議の申立てに関する手続をすること。
6. 上記出願に係る特許、特許権の存続期間の延長登録に対する無効審判  
の請求に関する手続をすること。
7. 上記出願に係る特許権に関する訂正の審判の請求をすること。
8. 平成11年特許願第139211号について、特許法第41条第1項  
の規定による優先権主張若しくはその取下げをすること。
9. 復代理人を選任及び解任すること。

以上

平成 年 月 日

住 所 東京都品川区西五反田1丁目27番2号

名 称 三菱商事プラスチック株式会社

代表者 古川 和正



## 認定 - 付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 299806 号
受付番号	29923800062
書類名	手続補正書
担当官	林本 光世 2305
作成日	平成 12 年 2 月 2 日

### <認定情報・付加情報>

#### 【補正をする者】

【識別番号】	000241865
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 2 号
【氏名又は名称】	北海製罐株式会社

#### 【補正をする者】

【識別番号】	592079804
【住所又は居所】	東京都品川区西五反田 1 丁目 2 7 番 2 号
【氏名又は名称】	三菱商事プラスチック株式会社

#### 【補正をする者】

【識別番号】	000253503
【住所又は居所】	東京都中央区新川二丁目 10 番 1 号
【氏名又は名称】	麒麟麦酒株式会社

#### 【代理人】

【識別番号】	申請人
【識別番号】	100083839
【住所又は居所】	東京都港区芝二丁目 17 番 11 号 パーク芝ビル 4 階 インテクト国際特許事務所
【氏名又は名称】	石川 泰男

#### 【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状（代理権を証明する書面）	1
---------	-----------------	---

【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成11年12月28日  
 【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第299806号

【補正をする者】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【プルーフの要否】 要

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 要約書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、  
前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、  
前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、  
前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、

前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置と、を備え、

前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第 1 の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第 2 の電極と、を備えるとともに、前記第 1 の電極の上端は前記プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 2】 前記電源装置は、前記第 1 の電極に前記第 2 の電極よりも高い電力を印加することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 3】 前記外電極は、前記第 2 の電極の上方に設けられ、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第 3 の電極を備えることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 4】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、  
前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、  
前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、  
前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、

前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置と、を備え、

前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第 1 の電極と



、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極と、を備えることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項5】 前記電源装置は、前記第1の電極に前記第2の電極よりも高い電力を印加することを特徴とする請求項4に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項6】 プラスチックの表面に形成されるDLC膜であって、膜厚が50～400Åの範囲にあることを特徴とするDLC膜。

【請求項7】 前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とする請求項6に記載のDLC膜。

【請求項8】 プラスチックの表面に形成されるDLC膜であって、水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とするDLC膜。

【請求項9】 前記DLC膜の密度が1.2～2.3g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載のDLC膜。

【請求項10】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、  
前記DLC膜の膜厚が50～400Åの範囲にあることを特徴とするプラスチック容器。

【請求項11】 前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とする請求項10に記載のプラスチック容器。

【請求項12】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、  
前記DLC膜の水素含量が16～52水素原子%の範囲にあることを特徴とするプラスチック容器。

【請求項13】 前記DLC膜の密度が1.2～2.3g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることを特徴とする請求項10～12のいずれか1項に記載のプラスチック容器。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適するプラスチック容器およびこのようなプラスチック容器を製造することができる製造装置を提供する。

【解決手段】 膜厚が $5.0 \sim 40.0 \text{ \AA}$ のDLC膜をプラスチック容器の内壁面に形成する。DLC膜は、プラスチック容器5の外側に配置された外電極2、プラスチック容器5の内側に配置された内電極11と、減圧されたプラスチック容器5の内側に炭素源の原料ガスを供給する管路12と、原料ガスの供給後、外電極および内電極11の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器5の内壁面に硬質炭素膜を形成する高周波発振器9と、を備え、外電極は、プラスチック容器5の底部に沿って配置される底部電極4と、プラスチック容器の胴部に沿って配置される胴部電極3と、を備えるとともに、底部電極4の上端はプラスチック容器5の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられた製造装置を用いて形成できる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000241865]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目2番2号

氏 名

北海製罐株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592079804]

1. 変更年月日	1992年 3月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区西五反田1丁目27番2号
氏 名	三菱商事プラスチック株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000253503]

1. 変更年月日

1995年 6月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区新川二丁目10番1号

氏 名

麒麟麦酒株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**